

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 36 179 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 07 C 57/07
C 07 C 57/04

②1 Aktenzeichen: 195 36 179.2
②2 Anmeldetag: 28. 9. 95
④3 Offenlegungstag: 3. 4. 97

DE 195 36 179 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 81679
München

⑦2 Erfinder:
Hammon, Ulrich, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Schliephake, Volker, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;
Pies, Wolfgang, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Rauh,
Ulrich, 67117 Limburgerhof, DE

⑤4 Verfahren zur rektifikativen Abtrennung von ungesättigten Carbonsäuren aus Lösungsmitteln

⑤7 Bei einem Verfahren zur rektifikativen Abtrennung von ungesättigten Carbonsäuren aus Lösungsmitteln, in denen diese nach der Synthesereaktion absorbiert wurden, wird die Rektifikation kurzzeitig unterbrochen und die Rektifikationskolonne wird mit basischer Lösung gespült. Die Unterbrechung erfolgt in regelmäßigen Zeitabständen. Als basische Lösung werden in Wasser gelöstes Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid, vorzugsweise NaOH, KOH, Ca(OH)₂ oder deren wasserfreie Oxide verwendet.

DE 195 36 179 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur rektifikativen Abtrennung von ungesättigten Carbonsäuren aus Lösungsmitteln in denen diese nach der Synthesereaktion absorbiert wurden.

Ungesättigte Carbonsäuren des Typs Acrylsäure bzw. Methacrylsäure werden derzeit vornehmlich durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation der entsprechenden Alkene, Alkane oder der ungesättigten Aldehyde industriell hergestellt. Verschiedene derzeit in Anwendung befindliche Verfahren unterscheiden sich vornehmlich in der Art der Oxidationsführung und in der Verfahrenstechnik der Abtrennung der zwangsläufig im Verfahren mitgebildeten Nebenkomponenten (DE-A 19 62 431, DE-A 29 43 707). In der Synthese unterscheiden sich die einzelnen Verfahren darin, ob das Reaktionsgas im Kreis geführt wird und welcher Art das beigefügte Inertgas ist. In der Aufarbeitung liegt der Unterschied vornehmlich darin, ob das Wertprodukt, das heiß und gasförmig aus den Reaktoren kommt, in einem tief- oder hochsiedenden Lösungsmittel absorbiert wird. All diesen Verfahren ist gemeinsam, daß das Wertprodukt am Ende destillativ vom absorbierenden Lösungsmittel getrennt werden muß. Diese Abtrennung erfolgt in der Regel destillativ bzw. rektifikativ.

Zur Vermeidung von Polymerisationen während der Destillation bzw. Rektifikation werden Stabilisatoren, wie z. B. Phenothiazin (PTZ), Hydrochinonmethylether (MeHQ) oder Hydrochinon (HQ) eingesetzt. Dennoch treten nach längeren Laufzeiten in der Rektifikationskolonne Polymerisatbildungen auf, die zur regelmäßigen Abstellung und zu einer aufwendigen Reinigung der Anlage zwingen. Diese Reinigung kann in bekannter Weise mechanisch oder thermisch oxidativ erfolgen. Dies ist jedoch sehr zeitaufwendig.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem die Polymerisate in einfacher und zuverlässiger Weise und ohne großen Zeitaufwand entfernt werden können.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die Rektifikationskolonne mit basischer Lösung gespült wird. Vorteilhafterweise wird als basische Lösung in Wasser gelöstes Alkali- und/oder — Erdalkalihydroxid, vorzugsweise NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder deren wasserfreie Oxide verwendet. Dabei weisen die in Wasser gelösten Verbindungen eine Konzentration von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% auf. Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird der basischen Lösung ein im wesentlichen neutrales Alkali- oder Erdalkalisalz im Verhältnis von $> 0 : 1$ bis $2 : 1$ (Gewichtsverhältnis von Neutralsalz zu Hydroxid) zugesetzt. Hierfür eignen sich besonders die den basischen Verbindungen entsprechenden Sulfate, Acetate, Oxalate, Carbonate, Hydrogensulfate, Hydrogencarbonate oder andere Salze. Durch einen solchen Zusatz läßt sich das Lösungsverhalten der basischen Lösung weiter verbessern.

Gemäß einer anderen Ausbildung der Erfindung können anstelle alkalischer wäßriger Lösungen alkalisch reagierende polare organische Lösungsmittel wie Amine oder Amide, bevorzugt Acetamide, besonders bevorzugt Monoacetamid (CH_3CONH_2), als Lösungsmittel eingesetzt werden. Weitere Lösungsmittel, die hierfür eingesetzt werden können, sind Monomethylacetamid ($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)\text{H}$), Dimethylacetamid ($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$) sowie Dimethylformamid ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$).

Die Temperaturen bei denen die erfindungsgemäße Spülung durchgeführt wird, werden vom Siedepunkt der eingesetzten Lösungsmittel bestimmt, da für alle vorgenannten Lösungsmittel gilt, daß das Lösungsvermögen mit steigender Temperatur zunimmt. Die optimale Temperatur für die wäßrigen Systeme der Alkali- und Erdalkalihydroxide liegt bei $> 80^\circ\text{C}$ bis ca. 115°C bei Normaldruck, vorzugsweise bei 90°C bis 110°C . Für die beschriebenen Amide liegt die optimale Einsatztemperatur jeweils 10 bis 1°C unterhalb des Siedepunktes dieser Substanzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in regelmäßigen Zeitabständen wie auch nach Feststellung einer bestimmten Niederschlagsbildung durchgeführt werden. In jedem Fall wird einerseits eine nur geringere Unterbrechungsdauer des Destillationsverfahrens sowie vor allem eine erheblich einfachere und vollständige Entfernung der Polymerisat-Niederschläge erreicht.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung können den im folgenden beschriebenen Versuchsbeispielen entnommen werden.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Verfahren ganz generell bei der rektifikativen Abtrennung von ungesättigten Carbonsäuren angewendet werden. D.h. zum Beispiel auch bei der Reindestillation von Rohmethacrylsäure zu Reinmethacrylsäure. Als besonders vorteilhaft erweist es sich, das erfindungsgemäße Verfahren präventiv anzuwenden, d. h. zwischenzeitig, bevor eine sichtbare Niederschlagsbildung erfolgt ist. Auf diese Art und Weise wird eine Niederschlagsbildung faktisch im Keim erstickt.

Bei den Laborversuchen ergab sich hierbei folgendes.

Versuch 1 (Referenzversuch, gemäß dem Stand der Technik)

In einer Glaskolonne (innerer Durchmesser 8 cm, 40 Glockenböden) wurde ein Diphyll/Acrylsäuregemisch destilliert. Dieses Gemisch wurde einer Produktionsanlage entnommen, die nach einem Verfahren arbeitet, wie es in der DE 21 36 396 beschrieben ist.

Der Rücklauf wurde mit Phenothiazin stabilisiert. Nach 238 Stunden staute die Kolonne aufgrund von Polymerisatbildung. Die Kolonne wurde abgestellt und zunächst mit heißem Wasser sechs Stunden lang gespült. Ergebnis: Das Polymerisat wurde nicht entfernt. Es mußte nachträglich mechanisch entfernt werden. Der Zeitaufwand für die Reinigung betrug insgesamt einen kompletten Arbeitstag.

Versuch 2 (erfindungsgemäße Laugenspülung)

Vorgehen wie bei Versuch 1, Stauerscheinung nach 212 Stunden. Durch Spülung mit einer 5 Gew.-%igen wäßrigen NaOH-Lösung bei einer Temperatur von 92°C war das Polymerisat nach 6 Stunden Spülung vollständig aufgelöst.

Versuch 3 (erfindungsgemäße Lauge/Sulfat-Spülung)

Vorgehen wie bei Versuch 2, Stauerscheinungen nach 254 Stunden. Durch Spülung mit einer 5 Gew.-% NaOH und 5 Gew.-% Na_2SO_4 enthaltenden wäßrigen Lösung bei einer Temperatur von 92°C konnte bereits nach einer Spülzeit von 1 Stunde die vollständige Entfernung des Polymerisats festgestellt werden.

Versuch 4 (erfindungsgemäße Amid-Spülung)

Vorgehen wie bei Versuch 2, Stauerscheinung nach 205 Stunden. Durch Spülung mit Monomethylacetamid bei einer Temperatur von 190°C konnte nach 6 Stunden 5
Spülzeit die vollständige Entfernung des Polymerisats festgestellt werden.

Betriebsversuche

Die im Labor gewonnenen Erkenntnissen wurde danach in einer technischen Anlage eingesetzt. Die entsprechenden Versuche wurden dabei in einer Acrylsäureanlage, durchgeführt, die nach einem Verfahren arbeitet, wie es in der DE 21 36 396 beschrieben ist. Dieses 15
Verfahren läßt sich wie folgt kurz charakterisieren:

- Heterogen-katalytische Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein zu Acrylsäure
- Abtrennung der Acrylsäure und eines Teils der 20
Nebenkomponten aus dem Reaktionsgas durch Gegenstromabsorption mit einem hochsiedenden Lösungsmittel
- Abtrennung einer ersten Fraktion von leicht- und mittelsiedenden Komponenten durch Gegenstromdesorption 25
- Destillative Abtrennung der Acrylsäure und der leicht- und mittelsiedenden Nebenkomponten vom hochsiedenden Lösungsmittel. Das Lösungsmittel wird wieder in die Absorptionskolonne recirkuliert. 30

Die am Ende dieser Aufarbeitung angeordnete Reinkolonne hat einen Seitenabzug für die gereinigte Roh-Acrylsäure. Um das Auftreten eines Staus durch Polymerisatbildung zu verhindern und eine insgesamt sehr 35
lange Betriebszeit zu erreichen, wurde die Kolonne nach einem Zeitraum von 10 bis 70 Tagen, vorzugsweise von 20 bis 50 Tagen Fahrzeit zum Zwecke der Reinigung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kurzzeitig abgeschaltet. Dies gewährleistete einen sehr lang- 40
dauernden, sicheren Betrieb der Kolonne. Der Zeitpunkt der Abstellung wurde in Abhängigkeit von Durchsatz und weiteren Parametern festgelegt.

Eine erfindungsgemäße Spülung mit einer 45
10 Gew.-%igen wäßrigen NaOH-Lösung bei einer Temperatur von 92°C konnte in 8 Stunden abgeschlossen werden.

Noch schneller konnte eine Spülung beendet werden, die mit einer 10 Gew.-%igen wäßrigen NaOH-Lösung, 50
der 5 Gew.-% Natriumsulfat (auf die NaOH-Lösung bezogen) zugesetzt worden waren, und die bei einer Temperatur von 92°C durchgeführt wurde. Hierfür wurden nur 7 Stunden Spülzeit benötigt. Eine Versuchsspülung mit Monoacetamid als Lösungsmittel benötigte bei ei- 55
ner Temperatur von 92°C eine Spülzeit von gleichfalls 7 Stunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur rektifikativen Abtrennung von un- 60
gesättigten Carbonsäuren aus Lösungsmitteln, in denen diese nach der Synthesereaktion absorbiert wurden, dadurch gekennzeichnet, daß die Rektifikation kurzzeitig unterbrochen und die Rektifi- 65
kationskolonne mit basischer Lösung gespült wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterbrechung in regelmäßigen

Zeitabständen erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Lösung in Wasser gelöstes Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid, vorzugsweise NaOH, KOH, Ca(OH)₂ oder deren was-
serfreie Oxide verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in Wasser gelösten basischen Verbindungen eine Konzentration von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, aufweisen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der basischen Lösung ein neutrales Alkali- oder Erdalkalisalz im Verhältnis von > 0 : 1 bis 2 : 1 (Gewichtsverhältnis von Neutralsalz zu Hydroxid) zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als neutrale Salze die den basischen Verbindungen entsprechenden Sulfate, Acetate, Oxalate, Carbonate oder andere Neutralsalze zugesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Spülung 80°C bis 115°C, vorzugsweise 90°C bis 110°C bei Normaldruck beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Lösungen alkalisch reagierende polare organische Lösungsmittel eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel Amine oder Amide, vorzugsweise Acetamide, insbesondere Monoacetamid, eingesetzt werden.

- Leerseite -